

Доржуева Г.Ж.

АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКОЙ ПРОБЕ С ВОЗБУЖДЕНИЕМ СПЕКТРОВ НА УСТАНОВКЕ «НУР»

G.Zh. Dorzhueva

ATOMIC-EMISSIVE DETERMINATION OF HEAVY METALS IN LIQUID SAMPLE WITH SPECTRUMS EXCITATION ON THE «NUR» DEVICE

УДК: 543 (572.2) (04)

Изучено влияние параметров (I,G) двухструйного плазматрона на распределение интенсивности спектральных линий вдоль потока плазмы. Определен оптимальный участок струи, где соотношение интенсивности линий к фону максимально. Установлен оптимальный режим установки для анализа природных вод.

The influence of the two-jet plasmatron parameters (I, G) on distribution of the spectral lines intensity along the plasma flow was studied. The optimum section of the jet, where the ratio of the lines intensity to the background is maximum was determined. The optimum mode of the installation for the natural water analysis was established

Загрязнение природной среды промышленными отходами и выбросами оказывает вредное действие на окружающую среду, поэтому решение целого ряда задач в области охраны природы требует аналитической информации о концентрации тяжелых металлов в окружающей среде на уровне ультра малых концентраций

В связи с этим, большое значение приобретает знание содержания тяжелых металлов в природных водах, тем более, что содержание некоторых из них в речных водах лимитируется санитарными нормами. Перечень приоритетных загрязнителей при изучении природных сред включает список следующих элементов: As, Hg, Cd, Pb, Cu, Co, Cr, Ni, Zn и т. д. [1].

Затруднен анализ вод, содержащих низкие концентрации определяемых микроэлементов и сравнительно высокие концентрации легко возбуждаемого натрия, а также кальция, магния. Прямое определение часто не позволяет достичь необходимого предела обнаружения примесей неорганических вод. Поэтому, как правило, требуется предварительное концентрирование путем выпаривания экстракции ионного обмена или соосаждения и отделения определяемых элементов от других, особенно преобладающих по концентрации компонентов вод [2,3].

Выпаривание – наиболее простой метод концентрирования при анализе маломинерализованных чистых вод. Этот метод по сравнению с экстракцией микропримесей, дистилляцией их летучих соединений или осаждением дает возможность сконцентрировать

наибольшее число микропримесей. Основное преимущество этого способа многоэлементного концентрирования состоит в отсутствии химических реагентов, что позволяет при правильном выполнении процедуры свести к минимуму загрязнение проб. Авторы, [4-6] исследуя потери при упаривании установили, что для микроколичеств большинства металлов (Cd, Co, Cr, Cu, Be, Si, Fe, Mo, Pb, Zn, V) потери не превышают 2-5% и только для легколетучих элементов (Hg, As, Sb) они составляют 15-30%. Поэтому, упаривание является наиболее приемлемым способом концентрирования при анализе маломинерализованных природных вод.

Применение высокотемпературных источников света, одним из которых является двухструйный плазматрон, при прямом введении анализируемой жидкости в струи плазмы, позволяет осуществить экспресс анализ с низкими пределами обнаружения и высокими метрологическими характеристиками определения [7,8].

В связи с этим, целью настоящей работы является методика оптимизации условий анализа на установке «Нур», выбора рабочей зоны струи плазмы для одновременного определения тяжелых металлов жидких растворов.

Оптимизация параметров установки «Нур»

Количество поступающей в плазму пробы и время ее пребывания в ней зависит, в основном, от электрических, газодинамических характеристик плазматрона и конструктивных особенностей распылителя для подачи жидкостей и их расхода. Поэтому, при решении каждой конкретной задачи приходится экспериментальным путем оптимизировать параметры плазматрона и устройства ввода жидкостей применительно к определенному анализу [9,10].

Подход к оптимизации многоэлементного анализа с использованием двухструйного плазматрона при установлении струи плазмы под углом 60 градусов между струями заключается в поиске компромиссных условий: области струи плазмы и рабочих параметров установки; силы тока в дуге плазматрона –I; расход плазмообразующих газов на головках плазматрона –

G_p ; расхода распыляющего газа – $G_{тр}$ и расхода раствора подаваемого в струи плазмы, обеспечивающих по возможности максимальное соотношение сигнал/фон и низкие пределы обнаружения элементов. При этом обычно выбирают оптимально – компромиссную рабочую зону в струе плазмы, в которой величина регистрируемых аналитических сигналов максимальна, как правило, лишь для части определяемых элементов. С целью выбора рабочей зоны и оптимальных рабочих параметров исследовались осевые профили излучения спектральных линий различных определяемых элементов по высоте струи плазмы двухструйного плазматрона при распылении растворов, с варьированием значений I , G в плазматроне.

В эксперименте варьировали ток дуги- от 80 до 110 А, суммарный расход рабочего газа (аргон) на обе головки от 4 до 6 л/мин, расход диспергирующего газа от 1 до 1,7 л/мин, расход раствора от 2,5 до 6 мл/мин.

Использовались реагенты квалификации ХЧ и ЧДА. Растворы исследуемых элементов с концентрацией 1 г/л готовили растворением реагентов в азотной кислоте квалификации ЧДА. Из этих растворов приготовлен исследуемый рабочий раствор

с концентрацией анализируемых элементов: As, Pb-200; Cd-150; Zn-100; Co, Cr, Cu, Ni-50; Mn-10 мг/л. Сосуд с рабочим раствором соединен с распылителем полихлорвиниловой трубкой с внутренним диаметром 1мм и расположен на высоте 30-50 см от торца распылителя. Спектры фотографировали на фотопластинки ПФС-01 с чувствительностью 6 ед. ГОСТ через промежуточную диафрагму 9 мм при ширине щели 0,02 мм. В работе использовался участок потока плазмы протяженностью 15 мм, отстоящий на расстоянии 15 мм от среза сопла плазматрона, указанный участок проектировался на щель спектрографа однолинзовой системой освещения ($f=150$ мм) в соотношении 1:1. Время экспозиции 50 сек. Условия проявления фотопластинки стандартные. Почернения аналитических линий и фона рядом с линией измеряли на микроденситометре МД-100.

В качестве рабочего аналитического сигнала была принята интенсивность «чистой» аналитической линии анализируемого элемента

$I = I_{л+ф} - I_{ф}$, где $I_{л+ф}$ – интенсивность линии вместе с фоном, $I_{ф}$ – интенсивность фона рядом с линией.

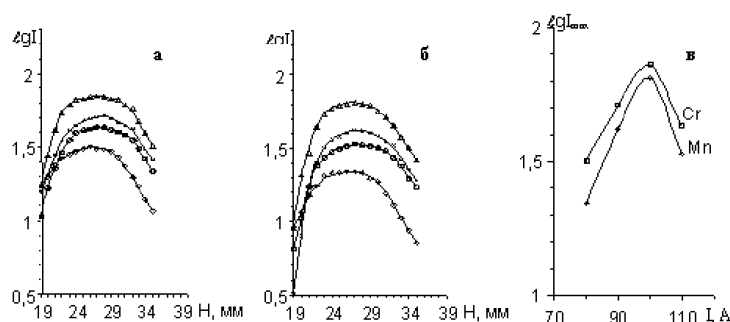


Рис. 1. Распределение интенсивности спектральных линий Cr I 283,3 (а, б), Mn I 280,3 (в) вдоль потока плазмы при различных силах тока и зависимости их максимумов (I_{max}) от силы тока (в): \diamond -80, \times -90, Δ -100, \square -110 А.

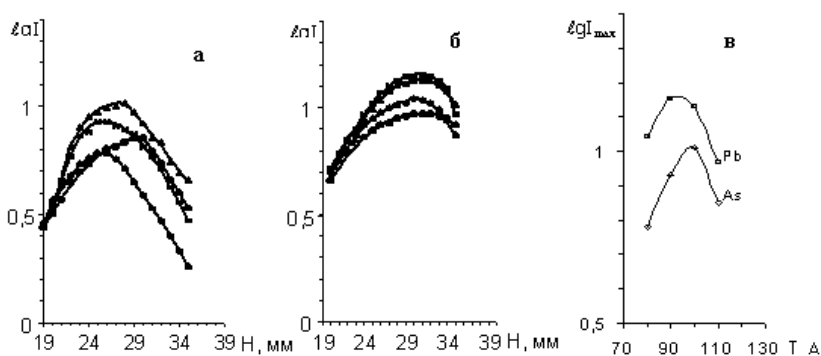


Рис. 2. Распределение интенсивности спектральных линий As I 286,0 (а) и Pb I 283,3 нм (б) вдоль потока плазмы при различных силах тока и зависимости их максимумов (I_{max}) от силы тока (в): \diamond -80, \times -90, Δ -100, \square -110 А.

Влияние силы тока в дуге плазматрона

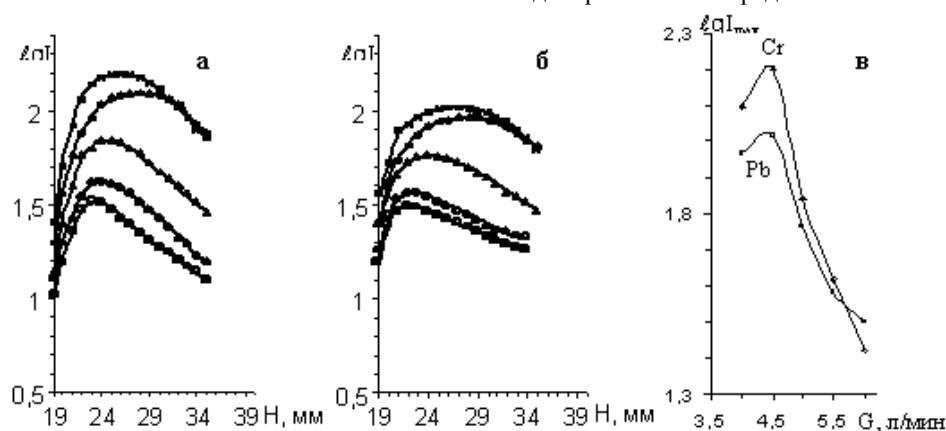
Распределение интенсивности спектральных линий вдоль потока плазмы при различных значениях силы

тока ($G=4,6$ л/мин, $\alpha=60^0$) двухструйного плазматрона приведено на рис. 1, 2а,б.

Из рисунка видно, что с увеличением силы тока максимумы интенсивности линий излучаемых однократно ионизованными атомами (ионных линий) всех элементов, возрастают. Это объясняется увеличением степени ионизации, вследствие повышения температуры плазмы при увеличении силы тока дуги. Плотность тока, определяющая температуры плазмы, возрастает с повышением силы тока. Более сильное влияние тока на температуру проявляется при больших силах тока, которые обычно используются в двухструйном плазматроне. Начиная со значений тока дуги 95 А, рост максимумов

а при достижении силы тока 100 А, она резко падает (рис.1, в). Однако для ряда линий исследованных элементов, особенно атомных, замедление, прекращение роста и даже сильное ослабление интенсивности по достижении некоторой силы тока (рис.2, в) не наблюдается.

Насыщение и ослабление интенсивности линий элементов с ростом тока может объясняться, в частности, резким возрастанием фона в соответствующей области спектра. Для атомных линий, в первую очередь легко и средне ионизируемых элементов, это обусловлено сильным ростом степени ионизации нейтральных атомов с увеличением силы тока. В качестве компромиссно-оптимальной для одновременного определения большинства элементов



интенсивности ионных линий элементов замедляется,

выбрана сила тока $I=95-100$ А.

Рис. 3. Распределение интенсивности спектральных линий Cr II 284,3 (а) и Pb I 283,3 нм (б) вдоль потока плазмы при различных расходах рабочего газа и зависимости их максимумов ($lg I_{max}$).

от расхода рабочего газа (в): а - 4; х - 4,5; D - 5; о - 5,5; - 6 л/мин.

Влияние расхода рабочего газа на головках плазматрона

При определенном угле слияния плазменных струй и заданном токе ($\alpha=60^0, I=100$ А), мощность потока плазмы зависит от расхода рабочего газа на головках плазматрона. Поэтому, для достижения целей спектрального анализа жидких проб, необходимо знать влияние расхода рабочего газа на интенсивность спектральных линий анализируемых элементов.

С увеличением расхода плазмообразующего газа (G) при постоянном угле слияния струй и силе тока максимумы интенсивности спектральных линий сначала растут до определенного расхода, потом падают (рис.3, 4 а, б), смещаясь к месту слияния струй. Рост максимумов интенсивности линий замедляется, начиная с расхода газа 4,3 л/мин, а с 4,6 л/мин наблюдается их снижение (рис.3, 4 в), такая же картина наблюдается для других углов слияния струй, но указанные пределы замедления и снижения другие. При малых расходах газа ($G<3,5$ л/мин) и токе ($I=80$) А

с введением аэрозоля плазма сдувается, т.к. при этих режимах поток плазмы друг к другу сильно не прижимается и общие потоки становятся рыхлыми. С увеличением расхода газа струи плазмы начинают прижиматься друг к другу, и эта рыхлая зона становится более плотной и нагретой, что благоприятствует росту интенсивности спектральных линий элементов. При дальнейшем увеличении расхода газа ($G>4,7-5,7$ л/мин), по видимому, ухудшается введение частиц аэрозоля в наиболее горячие плотные зоны плазмы по причине появления обратных потоков, обусловленных газодинамическими соударениями струй плазмы. Кроме того, при этом уменьшается время пребывания частиц аэрозоля в аналитическом участке из-за увеличения скорости истечения струй плазмы. Следствием этого является снижение максимумов интенсивностей как ионных, так и атомных спектральных линий элементов.

Характер поведения интенсивности ионных и атомных линий элементов от расхода газа вдоль потока плазмы при различных углах слияний не

изменяется и каждому углу соответствует определенное оптимальное значение расхода газа, при котором интенсивность спектральных линий элементов достигает максимальных значений.

При введении аэрозоля между струями двухструйного плазматрона интенсивность ионных линий резко возрастает вдоль потока плазмы и доходя до максимальных значений, круто падает, а интенсивность атомных линий постепенно возрастает,

Влияние расхода распыляющего газа и расхода растворов

доходит до максимальных значений, потом медленно падает. Поэтому это не приводит к значительным погрешностям анализа в проектировании на щель спектрографа при однолинзовой системе освещения. На основании данных исследований, в качестве компромиссного для одновременного определения большинства элементов был выбран расход плазмообразующего газа $G=4,6$ л/мин.

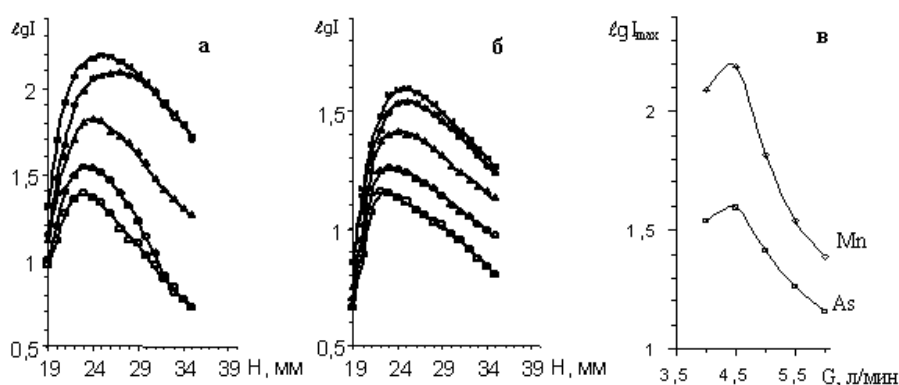


Рис. 4. Распределение интенсивности спектральных линий Mn 293,3 (а), As 286,0 нм (б) вдоль потока плазмы при различных расходах рабочего газа и зависимости их максимумов ($lg I_{max}$) от расхода рабочего газа (в): а - 4; х - 4,5; D - 5; о - 5,5; - 6 л/мин.

При спектральном анализе растворов с использованием вдувания аэрозоля в струи плазмы очень важной характеристикой является дисперсность получаемого аэрозоля. В источник света должен поступать только очень мелкодисперсный аэрозоль в виде тумана. Для получения аэрозоля и его вдувания в источник света используются угловые и концентрические распылители. Наиболее удобными в данном случае являются пневматические концентрические распылители. Концентрический распылитель дает мелкодисперсную аэрозоль с диаметром частиц 5 мкм.

Исследования влияния расходов распыляющего газа и анализируемой жидкой пробы показали (рис.5, б), что максимальная интенсивность всех спектральных линий определяемых элементов достигается при расходе распыляющего газа 1,5 л/мин и раствора 4,3 мл/мин (рис.7 а, б, в).

Изменение расхода газа и раствора в распылителе

Определение тяжелых металлов в природных водах

искажает результат анализа, так как в этом случае изменяется количество и размер частиц образуемого аэрозоля. В итоге изменяется количество вещества, вводимого в плазму в единицу времени, а следовательно, и интенсивность излучения спектральных линий определяемых элементов. Поэтому, режим работы распылителя необходимо сохранить в постоянстве.

Были выбраны оптимально-компромиссные условия многоэлементного анализа жидких проб: сила тока $I=95-100$ А; расход рабочего газа на головках $G=4,6$ л/мин; при угле слияния струй плазмы $\alpha=60^\circ$; расход газа распыляющего раствор $G_{TP}=1,5$ л/мин; расход раствора 4,3 мл/мин; регистрация излучения от зоны плазменного потока на расстоянии 26 мм от среза сопла плазматрона. При этих условиях были проведены все исследования и анализы природных вод на токсичные тяжелые металлы.

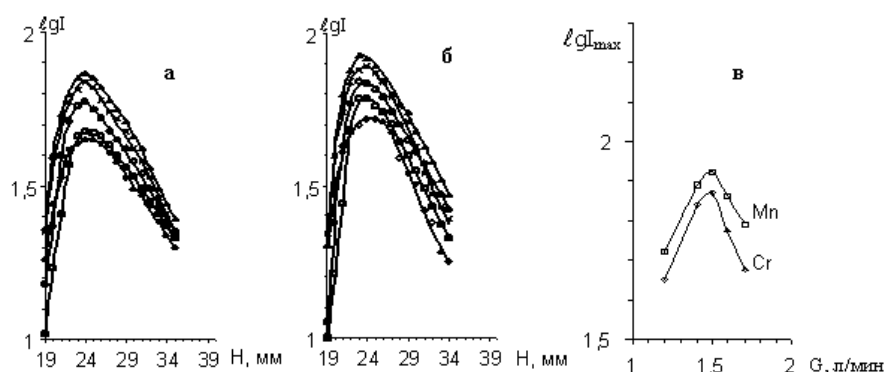


Рис. 5. Распределение интенсивности спектральных линий Cr II 284,3 (а) и Mn 293,3 П нм (б) вдоль потока плазмы при различных расходах распыляющего газа и зависимости их максимумов (lgI_{max}) от расхода распыляющего газа (в): \diamond - 1,2; \times - 1,4; Δ - 1,5; \circ - 1,6; \square - 1,7 л/мин.

Природные воды с района Кара-Балтинского горнорудного комбината консервировали в бутылках путем добавления 5 мл азотной кислоты (концентрированной) на 1 л воды. Прежде чем провести концентрирование, предварительно были осуществлены качественные анализы с некоторыми пробами вод. В этих водах обнаружены кальций и

магний, которые являются макроэлементами, причем их количество существенно не менялось от пробы к пробе, кроме некоторых. Это говорит о том, что концентрация определяемых тяжелых макроэлементов низка на уровне ПДК и ниже.

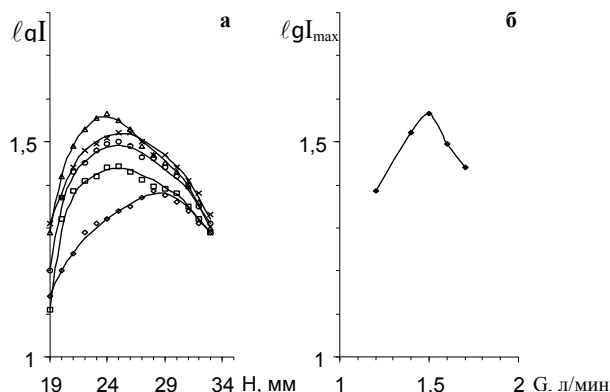


Рис. 6. Распределение интенсивности спектральной линии Pb I 283,3 нм вдоль потока плазмы (а) и зависимости максимумов (lgI_{max}) (б) от расхода распыляющего газа: \diamond - 1,2; \times - 1,4; Δ - 1,5; \circ - 1,6; \square - 1,7 л/мин.

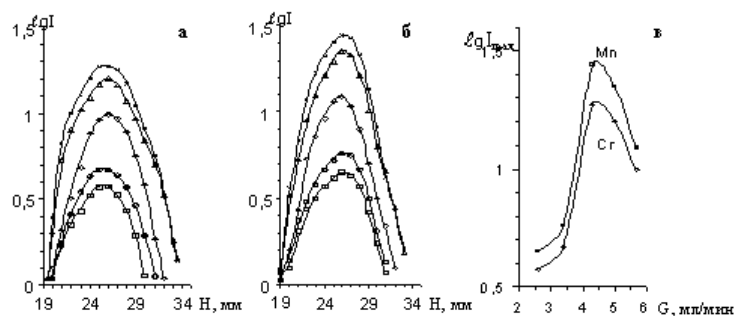


Рис. 7. Распределение интенсивности спектральных линий Cr II 284,3 (а) и Mn 293,3 П нм (б) вдоль потока плазмы при различных расходах раствора и зависимости их максимумов (lgI_{max}) от расхода раствора (в): \diamond - 2,6; \circ - 3,4; \times - 4,3; Δ - 5; \square - 5,7 мл/мин

Каждую взятую водную пробу в отдельности концентрировали методом упаривания в ватяжном шкафу 20 раз без кипячения на плитке и сохраняли в мерной колбе.

Многоэлементные стандартные растворы определяемых металлов готовили, как указано выше, из металлов, окислов и солей марки ОСЧ, ХЧ, ЧДА. Головной стандартный раствор готовился в объеме 200 мл из растворов металлов, содержащихся в нем в концентрации 1 г/л, с добавлением разбавителя, имеющего суммарный макрокомпонент 3 г/л. Шкала рабочих стандартных растворов готовилась путем последовательного разбавления головного стандартного раствора, представляющего слабокислотные растворы металлов, суммарным разбавителем.

Анализы концентрированных водных проб проводились в оптимальном режиме работы установки «НУР» ($I=95 - 100 \text{ А}$, $G_p = 4,6$, $a=60^0$) проектированием (1:1) при помощи линзы с фокусным расстоянием $f=150 \text{ мм}$ оптимального участка струи плазмы, отстоящего на расстоянии $H=25 \text{ мм}$ от среза плазменных головок на щель спектрографа ДФС-13 с решеткой 600ш/мм. Спектры каждой пробы и образцов сравнения синтетических растворов фотографировались на фотопластинке ПФС-01 с чувствительностью 6 ед ГОСТа при ширине щели спектрографа 20 мкм с экспозицией 50 сек.

Анализируемые растворы, налитые в стеклянные флакончики, соединялись при помощи хлорвиниловой трубочки с распылителем и устанавливались на высоте 30 см от кончика распылителя. Спектры

анализируемой воды и синтетических растворов фотографируются дважды. После съемки каждой пробы, шланги и распылитель промываются дистиллированной водой в течение 15–20 сек. Фотопластинка проявляется в стандартном проявителе, фиксируется, промывается, затем сушится. Аналитические линии определяемых элементов и фон рядом с линией фотометрируют и находят значения $DS=S_{л+ф}-S_{ф}$, где $S_{л+ф}$ – почернения линии с фоном, $S_{ф}$ – почернение фона. Значение DS параллельных определений усредняют. По синтетическим стандартным растворам строят градуировочный график в координатах $DS-\lg C$, где C – концентрации определяемых элементов и находят содержания определяемых элементов. Очень малые концентрации элементов определяют по интенсивности спектральных линий. Для этого строят характеристические кривые фотопластинки. По характеристической кривой находят интенсивности спектральных линий и строится градуировочный график в координатах $\lg I - \lg C$, по которому находят содержания определяемых элементов. Проанализировано 15 проб природной воды, результаты приведены в таблице 1.

В связи с отсутствием стандартного образца состава, для определения микроэлементов в природных водах, точностные характеристики методики оценены методом «введено-найдено» (табл. 2).

Таким образом, методика может быть успешно использована для анализа всех вод, с минерализацией меньше 10 г/л.

Таблица 1.

Результаты спектрального анализа природных вод

п/н	№ пробы	Cr	Mn	Mo	Zn	Fe
	ПДК элементов мг/л	0,05	0,1	0,5	5	0,3
1	A-1	0,036	0,017	0,01	1,9	0,49
2	A-2	0,032	0,250	0,01	4,0	0,51
3	A-3	0,06	0,052	0,01	1,7	0,6
4	A-4	0,042	0,018	0,01	2,0	0,65
5	A-5	0,038	0,001	0,01	1,0	0,47
6	A-6	0,001	0,001	0,01	1,0	0,10
7	A-7	0,046	0,001	0,01	2,0	0,59
8	A-8	0,039	0,019	0,01	3,4	0,55
9	A-9	0,035	0,001	0,01	2,0	0,49
10	A-10	0,028	0,001	0,01	1,0	0,51
11	A-11	0,039	0,410	0,01	2,6	0,7
12	A-12	0,001	0,075	0,154	1,0	0,5
13	A-13	0,073	0,014	0,120	1,0	0,47
14	A-14	0,023	0,001	0,123	1,0	0,46
15	A-15	0,075	0,019	0,156	1,0	0,63

Правильность определения микроэлементов в природной воде

определяемый элемент нм	Введено Св мг/л	Найдено Св мг/л	$\frac{(Ca-\tilde{Ni})}{Ca} \cdot 100$	Интерв опред содер элем. мг/л
Fe 2994	2,5	2,3	8	0,005-20
Cr II 283,5	3,75	3,16	15	0,03-20
Mn II 257,6	2,5	2	8	0,003-20
Mo I 28165	2,5	2,1	10	0,005-8
Zn 1334,5	2,5	2,0	20	0,01-20

Заключение

Оптимизированы параметры установки «Нур» применительно к анализу природных вод. Установлено, что при одновременном определении широкого круга элементов компромиссно-оптимальными являются следующие параметры двухструйного плазматрона: Сила тока 95-100 А, суммарный расход рабочего газа на обе головки - 4,6 л/мин, расход распыляющего газа 1,6 л/мин.

Разработан чувствительный атомно-эмиссионный метод с частичным упариванием (20 кратное) воды, позволяющий одновременно определять нескольких микроэлементов (Cr, Mn, Mo, Zn, Fe).

Литература:

1. Мур Д.В., Раммамутри С. Тяжелые металлы в природных водах. - М.: Мир, 1974. С 286 .
2. Лебединская М.П., Чуйко В.Т. Концентрирование микроколичеств элементов на смешанных неорганических коллекторах при спектральном анализе природных вод. // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. №12. С. 2413.

3. Parsons M.L., Majoz S., Forster A.R. // Appl. Spectroscopy. 1983. Vol. 37. №5 P. 441.

4. Кульматов Р.А., Кист А.А. // Заводск. лаборатория. 1978. №12. С. 1482.

5. Чанышева Т.А., Шабанова Л.Н., Юдслевич И.Г. и др. // Химия и технология воды. 1981. Т. 3. №53. С. 419.

6. Шуваева О.В., Черевко А.С., Двуреченская С.Д., Юделевич И.Г. Химико-атомно-эмиссионные методы анализа природных вод с использованием плазмы дуги постоянного тока и двухструйного плазматрона в качестве источников возбуждения спектров. // Химия в интересах устойчивого развития. 1994. №2. С. 507.

7. Энгельшт В.С., Урманбетов К., Жеенбаев Ж.Ж., Двухструйный плазматрон для спектрального анализа. // Заводская лаборатория. 1976. Т. 42. №2. С. 174.

8. Урманбетов К., Чылымов А., Жеенбаев Ж.Ж. и др. Использование двухструйного плазматрона для анализа водных растворов. // Региональная Конференция «Аналитика Сибири-90»: Тезисы докладов. Иркутск, 1990. С. 53-54.

9. Урманбетов К., Жеенбаев Ж.Ж., Таштанов Р.А., Доржуева Г.Ж. Атомно-эмиссионный спектральный анализ природных вод на установке «Нур». // Известия НАН КР. 1998. №4. С. 23.

10. Урманбетов К., Жеенбаев Ж.Ж., Чылымов А., Рыспеков С.К. Распылитель для спектрального анализа. 1992. А. С. № 1744512.